

AB

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-356524

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.CI.

C08F290/06

C08F 2/00

(21)Application number : 2001-162329

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 30.05.2001

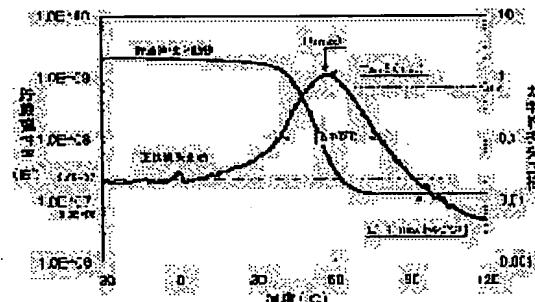
(72)Inventor : TOKUDA HIROYUKI
HIROTA YASUNOBU
FUNATSU MASANOBU
ISHIKAWA HIDENORI

(54) ACTIVE ENERGY RAY-HARDENABLE RESIN COMPOSITION FOR CAST POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active energy ray-hardenable resin composition which is excellent in adhesion to a transparent plastic base material, mold release characteristics from a mold matrix and transparency, has excellent shape-retaining property of a molded resin layer formed on a transparent base material over a broad temperature range and further hardly causing cleaving and cracking.

SOLUTION: A hardened product is obtained by active energy ray-hardening of from resin composition containing an essential components an glycidyl(meth)acrylate, (meth)acrylate compound of an aliphatic polyvalent alcohol and monofunctional (meth)acrylate, and has a specified value with the measurement of dynamic viscoelasticity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

71

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-356524

(P2002-356524A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl.⁷C 08 F 290/06
2/00

識別記号

F I

C 08 F 290/06
2/00

テマコード(参考)

4 J 0 1 1
B 4 J 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全13頁)

(21) 出願番号 特願2001-162329(P2001-162329)

(22) 出願日 平成13年5月30日 (2001. 5. 30)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 徳田 博之

千葉県佐倉市鍋山町97-7

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

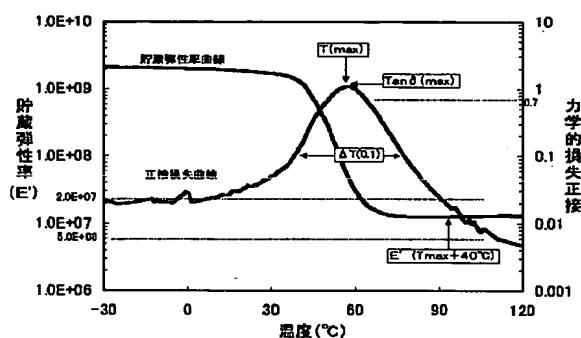
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 透明プラスチック基材に対する密着性及び母型との型離れ性や透明性に優れ、透明基材上に形成された成形樹脂層が幅広い温度域で優れた形状保持力を示し、さらに欠けや割れを生じにくい活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】 エポキシ(メタ)アクリレートと、脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物と、単官能(メタ)アクリレートを必須の成分として含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、活性エネルギー線により硬化させた硬化物において、動的粘弾性測定により得られる値が特定の値を示す、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】二つ以上の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート(a)と、脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物(b)と、単官能(メタ)アクリレート(c)とを必須成分として含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物であって、活性エネルギー線の照射により硬化された硬化物の周波数1Hzでの動的粘弾性測定による力学的損失正接の最大値を示す温度[T(max)]が50°C以上、力学的損失正接の最大値[Tan δ(max)]が0.7~2.0、かつ、力学的損失正接値が0.1を示す2点の温度差[△T(0,1)]が60°C以下、かつ力学的損失正接の最大値を示す温度[T(max)]より40°C高い温度における貯蔵弾性率[E'(Tmax+40°C)]が、 $5.0 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ であることを特徴とする注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】力学的損失正接の最大値を示す温度[T(max)]が50~70°C、力学的損失正接の最大値[Tan δ(max)]が0.8~1.5、かつ、力学的損失正接値が0.1を示す2点の温度差[△T(0,1)]が35~45°C、かつ力学的損失正接の最大値を示す温度[T(max)]より40°C高い温度における貯蔵弾性率[E'(Tmax+40°C)]が、 $1.0 \times 10^7 \sim 2.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ である請求項1記載の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項3】エポキシ(メタ)アクリレート(a)が、環状構造を有し、平均エポキシ当量が450g/eq以上のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応で得られるエポキシアクリレート(a')であり、脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物(b)がプロピレンオキサイド構造を有する脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物(b')であり、単官能(メタ)アクリレート(c)が環状構造を有する単官能(メタ)アクリレート(c')であって、かつ、(a')と(b')と(c')の合計100重量部中、エポキシ(メタ)アクリレート(a')が30~70重量部、脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物(b')が5~40重量部、単官能(メタ)アクリレート(c')が5~35重量部を必須成分として含有する請求項1または2記載の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項4】活性エネルギー線の照射により硬化された硬化物の屈折率が1.54以上である請求項1、2または3記載の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性エネルギー線照射による硬化反応を応用した注型重合用に用いられる

活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関する。更に詳しくは、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、必要とされる形状の母型と支持体となる板状やシート状の透明プラスチック基材との間に入れた後に、活性エネルギー線を照射して硬化させる、基材上に樹脂硬化物からなる成形樹脂層を設けた構造の物品の製造、例えば、形状付きシート、レンズ、光学部品、光ディスク、プリズム等のプラスチック物品の製造等に使用される注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、機器の小型化、軽量化に伴い、特に板状やシート状の透明プラスチック基材に樹脂硬化物からなる微細で複雑な凹凸表面形状を有する部品や、超高精度の平面あるいは非球面の表面形状をしたレンズ、プリズムあるいは鏡等のプラスチック物品の必要性が高まっている。

【0003】このようなプラスチック物品には、通常、成形樹脂層の機械強度や韌性が高いこと、使用される透明プラスチック基材との密着性及び母型との型離れ性に優れること、また長期間の使用に耐える必要があるため耐久性に優れていることなどが要求されている。また、これらのプラスチック物品には、使用環境が多岐にわたるために高温での耐久性も要求され、高温域での良好な形状保持力や機械特性等も求められている。

【0004】そこで、母型と透明プラスチック基材の間に反応性樹脂を介在させ、熱や紫外線によって反応性樹脂を硬化させることにより、母型のレプリカを製造する種々の方法が提案されている。

【0005】特公平4-5681号公報には、ソフトセグメントとハードセグメントと称する化合物の混合物を、紫外線照射にて架橋硬化させることにより、熱寸法安定性の向上や機械的物性を改良する方法が開示されている。

【0006】また、特開平4-329501号公報あるいは特開平6-67004号公報では、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の注型重合法で製造される微少レンズ配列硬化物の弾性率を特定の範囲に選定することで、形成された光学物品形状の先端部歪み及び重合収縮による反りを改善できることが開示されている。

【0007】特開昭64-6511号公報では、高弾性率の硬化物特性を示すエポキシ(メタ)アクリレート系樹脂組成物と特定の光重合開始剤とを組み合わせることによって深部硬化性や硬化歪みを改善できることが開示されている。

【0008】また、特開平5-287040号公報、特開平11-60656号公報などでは、高弾性率の硬化物特性を示すエポキシ(メタ)アクリレート系樹脂組成物による注型重合法を用いて、製造される光学物品の硬度、耐熱性、耐久性などが改善できることが開示されている。

【0009】しかしながら、実際にプラスチック物品を製造すると、これらの従来技術による製造方法を以てしても、下記の欠点を完全に解決することは困難であることが判明した。即ち、硬い樹脂（高弾性率の樹脂）を用いてプラスチック物品を作成した場合には、成形物の形状再現性、表面硬度等は良好なもの、特に成形物がシート状である場合には、製造工程などで外力が加わると成形した形状に欠けや割れを生じやすい。一方、柔軟な樹脂（低弾性率の樹脂）を用いてプラスチック物品を作成した場合は、上記の欠点は改善されるものの、物品が変形し易く、特に成形物がシート状である場合、これらを積層した際に変形を生じ易く、形成されたレブリカの形状、特に加圧される先端部の形状が歪んでしまい成形物の形状再現性が不十分であること等である。

【0010】そこで、各要求特性に対して満足のいく注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が望まれていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、透明プラスチック基材に対する密着性や透明性に優れ、上述した如き透明基板上に形成された成形樹脂層が幅広い温度域で優れた形状保持力を示し、外力による形状の欠けや割れを生じにくい注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決する為に鋭意検討の結果、エポキシ（メタ）アクリレートと、脂肪族多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル化合物と、单官能（メタ）アクリレートを必須の成分として含有する注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、活性エネルギー線により硬化させた硬化物について、室温付近の弾性率のみならず、動的粘弹性挙動から観察される架橋構造が重要であることを見い出した。

【0013】とりわけ樹脂組成物の動的粘弹性測定により得られる、該組成物の硬化物における架橋構造や架橋密度と相関関係を示す力学的損失正接と、ゴム弾性領域における貯蔵弾性率において、力学的損失正接の最大値を示す温度〔T（max）〕、力学的損失正接の最大値〔Tan δ（max）〕、力学的損失正接値が0.1を示す2点の温度差〔ΔT（0.1）〕、力学的損失正接の最大値を示す温度〔T（max）〕より40°C高い温度における貯蔵弾性率〔E'（Tmax + 40°C）〕が特定の範囲の値を持つ注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いることにより、得られる硬化物が高い硬度、および屈折率を保持すると共に、外力による欠けや割れを生じにくく、さらに透明プラスチック基材に対する密着性、透明性に優れ、かつ幅広い温度域で優れた形状保持力を示すことを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0014】即ち、本発明は、二つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するエポキシ（メタ）アクリレート（a）と、脂肪族多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル化合物（b）と、单官能（メタ）アクリレート（c）とを必須成分として含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物であって、活性エネルギー線の照射により硬化された硬化物の周波数1Hzでの動的粘弹性測定による力学的損失正接の最大値を示す温度〔T（max）〕が50°C以上、力学的損失正接の最大値〔Tan δ（max）〕が0.7～2.0、かつ、力学的損失正接値が0.1を示す2点の温度差〔ΔT（0.1）〕が60°C以下、かつ力学的損失正接の最大値を示す温度〔T（max）〕より40°C高い温度における貯蔵弾性率〔E'（Tmax + 40°C）〕が、 $5.0 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ であることを特徴とする注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。
20 本発明の、二つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するエポキシ（メタ）アクリレート（a）と、脂肪族多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル化合物（b）と、单官能（メタ）アクリレート（c）とを必須成分として含有する注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いた物品（以下、物品と略記する）としては、例えば、板状やシート状の透明プラスチック基材上に、本発明の樹脂組成物を硬化させた成形樹脂層を設けた物品が挙げられ、物品の製造工程中、あるいは物品を装置に組み込む際に、外力を受けて局所的に変形を受けることがある。例えば、シート状の物品が異物や気泡を挟んだまま巻き取られると異物の存在箇所に局所的に大きな応力がかかり、またシートの巻き取りロール、或いは板状やシート状の物品を多数積層したまま保管すると自重によって局所的に応力が集中し、その様な局所的な変形が歪みとなって残留することがある。

【0016】この問題は、成形樹脂層の弾性率を高めることで改善されるが、単に弾性率の調整を行っただけでは、成形樹脂層の硬さや脆さの改善は不十分であり、例えば成形した微細形状に衝撃が加わった際や、所望のサイズに切断加工される際に、亀裂、欠け、割れなどを生じることとなる。

【0017】一般的に活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の硬度や力学物性は、樹脂骨格の剛性や架橋密度等に影響される。特に高弾性率の硬化物特性を示す樹脂組成物の場合、樹脂硬化物のガラス転移温度は硬化途中で昇温よりも高くなる場合が多い。そのため、この場合の樹脂硬化物の架橋密度は、架橋性官能基の反応率により変化するため、樹脂組成物中の架橋性官能基濃度の規定だけでは不十分である。

50 【0018】本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化

型樹脂組成物は、二つ以上の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート(a)と、脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物(b)と、単官能(メタ)アクリレート(c)とを必須成分として含有した、高弾性率の硬化物特性を持つエポキシ(メタ)アクリレート系樹脂組成物であり、幅広い温度域で優れた形状保持力と韌性を両立させることができる。さらに該組成物の硬化物は、架橋構造や架橋密度と相関関係を示す力学的損失正接と、ゴム弾性領域における貯蔵弾性率において、力学的損失正接の最大値を示す温度[T(max)]、力学的損失正接の最大値[Tan δ(max)]、力学的損失正接値が0.1を示す2点の温度差[ΔT(0.1)]、力学的損失正接の最大値を示す温度[T(max)]より40°C高い温度における貯蔵弾性率[E'(Tmax + 40°C)]が上記の範囲の値を持つことにより、該組成物を用いた成形樹脂層の硬さや脆さを改善することができる。

【0019】一般的に、動的粘弾性測定ではサンプルフィルムの膜厚に影響を受けやすいために、本発明で記載される動的粘弾性測定の値は、歪み制御方式による固体粘弾性測定装置(例えば、レオメトリックス社製RSA-2)を用い、膜厚 $200 \pm 25 \mu\text{m}$ 、大きさ $6 \times 35 \text{ mm}$ のフィルムを用い、かつ周波数1Hz、負荷歪み0.05%、昇温速度3°C/分、測定温度-50~150°Cでの条件で測定したデータの内、-30~120°Cの温度範囲で得られたデータから求められた値として規定した。

【0020】二つ以上の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート(a)と、脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物(b)と、単官能(メタ)アクリレート(c)とを必須成分として含有する本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、活性エネルギー線により硬化させた該硬化物を、周波数1Hzで測定した動的粘弾性測定による力学的損失正接の最大値を示す温度[T(max)]が50°C以上であり、かつ力学的損失正接の最大値[Tan δ(max)]が0.7~2.0であり、かつ力学的損失正接値が0.1を示す2点の温度差[ΔT(0.1)]が60°C以下であることが必須である。即ち力学的損失正接分布がシャープであることと、韌性を保持したまま、熱変形を起こす硬化物の弾性率低下を[Tan δ(max)]で表される高温域近傍まで防ぎ、成形樹脂層の高温域における形状保持力を向上させることができる。

【0021】[T(max)]が50°C未満であると、成形した微細形状に外力が加わると変形を起こしやすくなるため好ましくない。また、[Tan δ(max)]が0.7未満であると力学的損失正接分布がプロードとなり、[Tan δ(max)]近傍で起こる弾性率低下が低温から起り始めるため変形を起こしやすく、[T

$\tan \delta(\max)$]が2.0を超えると力学的損失正接分布はシャープとなるが、その為には硬化物のゴム弾性率を低下させることが必要となり形状保持力が劣るため好ましくない。さらに[ΔT(0.1)]が60°Cを超えると、先に述べた如く、力学的損失正接分布がプロードとなり、[Tan δ(max)]近傍で起こる弾性率低下が低温から起り始めるため変形を起こしやすくなるため好ましくない。

【0022】なかでも、動的粘弾性測定による[T(max)]が50~70°Cであり、かつ[Tan δ(max)]が0.8~1.5であり、かつ[ΔT(0.1)]が35~45°Cであることが好ましい。

【0023】また、本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、成形樹脂層の高温域における形状保持力をさらに向上させるため、上記の動的粘弾性測定と同じ条件下で測定した、硬化物のゴム弾性領域における貯蔵弾性率の値を限定することが必須である。

【0024】硬化物のゴム弾性領域における貯蔵弾性率の値は、硬化物の架橋密度と相関関係にあることが知られている。このゴム弾性領域における貯蔵弾性率を[T(max)]より40°C高い温度における貯蔵弾性率[E'(Tmax + 40°C)]として表わした場合、この[E'(Tmax + 40°C)]の値は、硬化物の架橋密度を適切にして、成形した微細形状に外力が加わることによる変形や、亀裂、破断を起こさないようにするために、 $5.0 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ であることが必須である。 $5.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 未満であると架橋密度が低いため変形を起こしやすく、 $2.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ を超えると架橋密度が高くなりすぎ、外力により形状の割れや欠けが起りやすくなるため好ましくない。このうち、なかでも $1.0 \times 10^7 \sim 2.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ であることが特に好ましい。

【0025】本発明で用いる二つ以上の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート(a)としては、例えば、脂肪族エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格エポキシ樹脂などの二つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応で得られる1種以上のエポキシ(メタ)アクリレートなどや、これらの混合物などが挙げられる。

【0026】なかでも、高い弾性率を発現させ、また必要に応じて高屈折率化が可能であることから、環状構造を有し二つ以上の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレートが好ましく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、一部ハロゲン置換されたビスフェノールA型エポキシ樹脂、一部ハロゲン置換されたビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、及びそれらの混合物からなる群から選ばれる1種以

上のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応で得られるビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0027】このうち、エポキシ(メタ)アクリレート(a)が、450g/eq以上の平均エポキシ当量を有する環状構造のエポキシ樹脂と、(メタ)アクリル酸との反応で得られる二つ以上の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシアクリレート(a')であることが、図1に示すような動粘弾性測定により得られる各種の値が適正なものとなり、成形樹脂層の脆さを改善するために好ましい。

【0028】エポキシ樹脂の平均エポキシ当量が450g/eq以上とするためには、例えば、単独で450g/eq以上のエポキシ当量を有するエポキシ樹脂を用いても良いし、異なったエポキシ当量を有するエポキシ樹脂を混合して平均エポキシ当量が450g/eq以上になるよう調整しても良い。

【0029】また、本発明で用いるエポキシアクリレート(a')としては、異なったエポキシ当量のエポキシ樹脂を用いて得られたエポキシアクリレートを混合して用いて、エポキシ樹脂の平均エポキシ当量が450g/eq以上となるようにしても良い。

【0030】本発明で用いる、脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物(b)としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート；ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘプタエチレングリコールジ(メタ)アクリレート；ジブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘプタブロビレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート；ジブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘプタブロビレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのモノあるいはポリブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート；1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオベンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオベンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオベンチルグリコールにカブロラクトン付加した化合物のジ(メタ)アクリレート、ネオベンチルグリコールアジペートジ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸が2分子エステル結合した化合物；【0031】トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、テトラメチロールメタン、およびそれらに1～20モルのアルキレンオキサイドを付加させた水酸基含有化合物などの水酸基を3つ以上有する化合物に(メタ)アクリル酸が3分子以上エステル結合した化合物等が挙げられる。

有化合物などの水酸基を3つ以上有する化合物に(メタ)アクリル酸が3分子以上エステル結合した化合物等が挙げられる。

【0032】このうち、本発明の脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物(b)としては、成形層の脆さの改善のために、アルキレンオキサイド構造を有し二つ以上の水酸基を有する脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物が好ましく、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘプタエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート；ジブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘプタブロビレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート；

【0033】トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、テトラメチロールメタンに1～20モルのアルキレンオキサイドを付加させた水酸基含有化合物などの水酸基を3つ以上有する化合物に(メタ)アクリル酸が3分子以上エステル結合した化合物等が挙げられる。

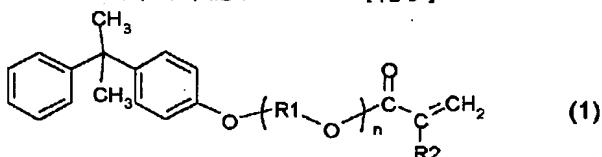
【0034】なかでも、動粘弾性測定により得られる各種の値が適正な範囲となって、高い弾性率を損なわずに、プラスチック基材への密着性を向上させるため、アルキレンオキサイド構造がブロビレンオキサイドである、ブロビレンオキサイド構造を有し二つ以上の水酸基を有する脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物(b')が好ましい。

【0035】化合物(b')としては、例えば、ブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘプタブロビレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのモノあるいはポリブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート；

【0036】トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、テトラメチロールメタン、およびそれらに1～20モルのブロビレンオキサイドを付加させた水酸基含有化合物などの水酸基を3つ以上有する化合物に(メタ)アクリル酸が3分子以上エステル結合した化合物等が挙げられる。

【0037】本発明で用いる、単官能(メタ)アクリレート(c)としては、特に制限されないが、高い弾性率を損なわずに、また必要に応じて高屈折率を発現させることができるために、環状構造を有する単官能(メタ)アクリレート(c')が好ましい。

【0038】環状構造を有する単官能(メタ)アクリレート(c')としては、例えば、ベンゾイルオキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレンダリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、;下記の一*



(式(1)中、R1は炭素数1~5の炭化水素基、R2は水素又はメチル基を表し、nは0~3の整数を表す。)

【0039】クロロフェニル(メタ)アクリレート、ブロモフェニル(メタ)アクリレート、クロロベンジル(メタ)アクリレート、ブロモベンジル(メタ)アクリレート、クロロフェニルエチル(メタ)アクリレート、ブロモフェニルエチル(メタ)アクリレート、クロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリクロロフェニル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリクロロベンジル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリブロモベンジル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリブロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、dデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどの炭素数1~22のアルキル基を持つ(メタ)アクリル酸エステル類；

【0040】シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ジシクロベントナリル(メタ)アクリレート、ジシクロベンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、グリシジルシクロカーボネート(メタ)アクリレート、N-ビニルビロリドン、N-ビニルカブロラクトン、アクリロイルホルモリン等の脂環及びヘテロ環構造を有する(メタ)アクリル酸エステル類等が挙げられる。

【0041】これらのなかでも、芳香環を有する単官能(メタ)アクリル酸エステル類が、剛性および高屈折率を損なわないので、好適に用いることができる。

【0042】エポキシ(メタ)アクリレート(a')と脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物(b')と単官能(メタ)アクリレート(c')との合計100重量部中の各成分の含有量は、図1で示すような動粘弹性測定によって得られる各種の値を適正な

*般式(1)で表される2-フェニル-2-(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2-フェニル-2-(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2-フェニル-2-(4-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシフェニル)プロパン等；

【化1】

範囲として、エポキシアクリレート系樹脂組成物の特徴である高弾性率の硬化物特性を適切に発現させ、硬化成形層の脆さを改善するため、エポキシ(メタ)アクリレート(a')が30~70重量部、脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物(b')が5~40重量部、単官能(メタ)アクリレート(c')が5~35重量部であることが好ましい。

【0043】また本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物では、上述した(a)~(c)成分以外にも、例えば、粘度や屈折率の微調節等の目的から、その他の不飽和二重結合含有化合物(d)を含有することができる。

【0044】その他の不飽和二重結合含有化合物(d)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどの炭素数1~22のアルキル基を持つ(メタ)アクリル酸エステル；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルやラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートや、ポリエチレンジリコール、ポリプロピレンジリコールなどのポリアルキレンジリコール基を有する(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸フォスフォエチル；スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系化合物；

【0045】N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートもしくはN,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；

【0046】ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物及びそれらのハロゲン化物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物及びそれらのハロゲン化物、ビス

フェノールFのエチレンオキシド付加物及びそれらのハロゲン化物、ビスフェノールFのプロピレンオキシド付加物及びそれらのハロゲン化物、ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物及びそれらのハロゲン化物、ビスフェノールSのプロピレンオキシド付加物及びそれらのハロゲン化物、2,2'-ジ(ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパン及びそれらのハロゲン化物、2,2'-ジ(ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン及びそれらのハロゲン化物、トリクロロデカンジメチロールなどの水酸基を2つ有する脂環族化合物に(メタ)アクリル酸が2分子エステル結合した化合物；

【0047】ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]-スルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]-スルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシベンタエトキシフェニル]-スルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3-フェニルフェニル]-スルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3,5-ジメチルフェニル]-スルフィド、ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)スルファンなどの含イオウ化合物；ジ[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]フォスフェート、トリ[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]フォスフェート等の多官能(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

【0048】また、本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、粘度や透明基板への接着性改良等を目的として、その他の樹脂(e)を併用することができる。

【0049】その他の樹脂(e)としては、例えば、メチルメタクリレート樹脂、メチルメタクリレート系共重合物等のアクリル樹脂；ポリスチレン、メチルメタクリレート-スチレン系共重合物；ポリエステル樹脂、ポリブタジエンやブタジエン-アクリロニトリル系共重合物などのポリブタジエン樹脂；ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂などが挙げられる。

【0050】その他の樹脂(e)が、ポリブタジエン樹脂や不飽和ポリエステル樹脂などの不飽和2重結合を主鎖骨格中に有する樹脂である場合には、その不飽和基が本発明の樹脂組成物の硬化反応時に反応し硬化物中に取り込まれるため、熱可塑性樹脂成分の経時的変化を起こしにくくなり好適である。ビスフェノールAおよび/またはビスフェノールF骨格を有するポリエステル樹脂である場合は、発現される剛性および高屈折率を損なわないと好適である。

【0051】その他の樹脂(e)の使用量は、本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の合計100重量部に対し、1~30重量部が好ましい。

【0052】上記のような各成分からなる本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化後の屈折率

は、物品として光学部品、レンズ、レンズシートを製造する場合に、十分な輝度向上効果を得、レンズ形状を浅くして母型からの離型性を良好にするため1.54以上であることが好ましい。

【0053】本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の粘度は、母型へ均一に塗布することができ、さらに微細構造を有する母型の複製が可能であるようになるため、25°Cで1000~30000mPa·sの範囲にあることが好ましく、なかでも1000~20000mPa·sであることが特に好ましい。上記範囲以外の粘度であっても、樹脂組成物の温度をコントロールして粘度を調節するなどの方法を取れば、使用することができる。

【0054】本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、活性エネルギー線を用いて硬化することができる。活性エネルギー線とは、電磁波または荷電粒子線のうち、分子を重合、架橋しうるエネルギー量子を有するものを意味し、例えば、可視光線、紫外線、X線等の電磁波、または電子線等の荷電粒子線が挙げられる。これらの内で実用上良く用いられるのは、可視光線、紫外線、または電子線である。

【0055】紫外線の場合には、超高压水銀灯、高压水銀灯、低压水銀灯、カーボンアーク、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ等の光源を用いることができる。紫外線波長は、通常1900~3800angstromの波長域が主として用いられる。

【0056】可視光線または紫外線により硬化する場合には、波長が1,000~8,000angstromの波長域が主として用いられる。紫外線または可視光線によって、解離し、ラジカルを発生するような光(重合)開始剤を、本発明の樹脂組成物に含有する。

【0057】かかる光(重合)開始剤としては、光により解離してラジカルを発生するような各種の光重合開始剤が使用でき、例えば、ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルバーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；キサントン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンなどのキサントン、チオキサントン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；ベンジル、シアセチルなどの α -ジケトン類；テトラメチルチウラムジスルフィド、p-トリルジスルフィドなどのスルフィド類；4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルなどの安息香酸類；が挙げられる。

【0058】またその他、3,3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2'-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブロバン-1-オン、1-(4-イソプロビルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α 、 α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリルニ量体、2,4-ビス-トリクロロメチル-6-[ジ-(エトキシカルボニルメチル)アミノ]フェニル-S-トリアジン、2,4-ビス-トリクロロメチル-6-(4-エトキシ)フェニル-S-トリアジン、2,4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブロモ-4-エトキシ)フェニル-S-トリアジンアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロルアントラキノンなども挙げられる。

【0059】また光(重合)開始剤の市販品としては、例えば、Irgacure-184、同149、同261、同369、同500、同651、同784、同819、同907、同1116、同1664、同1700、同1800、同1850、同2959、同4043、Darocur-1173(チバヌベシャルティーケミカルズ社製)、ルシリントPO(BASF社製)、KAYACURE-DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA(日本化薬(株)製)、VICURE-10、同55(STAUFFER Co.LTD製)、TRIGONALP1(AKZO Co.LTD製)、SANDORY 1000(SANDOZ Co.LTD製)、DEAP(APJOHN Co.LTD製)、QUANTACURE-PDO、同ITX、同EPD(WARD BLEKINSOP Co.LTD製)、等が挙げられる

【0060】さらに、光重合開始剤に各種の光増感剤を併用することができ、例えば、アミン類、尿素類、含硫黄化合物、含燐化合物、含塩素化合物またはニトリル類もしくはその他の含窒素化合物等が挙げられる。

【0061】具体的に、例えば、1-ヒドロキシシクロ

ヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブロバン-1-オン、チオキサントンおよびチオキサントン誘導体、2,2'-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-ブロバン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オンの群から選ばれる1種または2種類以上の混合系が、高い硬化性が得られるため特に好ましい。

【0062】これら光増感剤は、単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることもできる。その使用量は特に制限はないが、感度を良好に保ち、結晶の析出、塗膜物性の劣化等防止するため、該注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物100重量部に対して0.05~20重量部用いることが好ましく、なかでも0.1~10重量部が特に好ましい。

【0063】また、本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いた物品の製造では、紫外線等の活性エネルギー線は、支持体となる透明基板面を通して照射される場合が多い。そのため、光開始剤は、長波長領域に吸光能力を有する開始剤が好ましく、例えば、紫外線が360~450nmの範囲において光開始能力を発揮する光開始剤の使用が望ましい。450nm以上の光でも強い吸収を有するものは、組成物の安定性が悪く、完全に遮光した環境での製造が必要となり、その取扱いが極めて困難となる。なお、電子線を用いる場合は、これら光開始剤や光増感剤は不要である。

【0064】電子線の場合には、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型絶縁コア変圧器型、あるいは、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器等の照射源を備えた装置を用いることができ、100~1000KeV、好ましくは100~300KeVのエネルギーを持つ電子を照射する。照射線量としては、通常0.5~30Mrad程度が好ましい。

【0065】本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、基材上に形成された硬化樹脂成形層に耐光性が要求される場合等、必要に応じて、紫外線吸収剤を添加することができる。さらに、塗膜の改質や塗装適性、母型からの離型性を改善させる場合には、酸化防止剤、シリコン系添加剤、フッ素系添加剤、レオロジーコントロール剤、脱泡剤、離型剤、シランカップリング剤、帶電防止剤、防曇剤、着色剤等を添加することも可能である。

【0066】紫外線吸収剤としては、例えば、2-[4

15

- { (2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル) オキシ} - 2-ヒドロキシフェニル] - 4, 6-ビス (2, 4-ジメチルフェニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2-[4-{(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル) オキシ} - 2-ヒドロキシフェニル] - 4, 6-ビス (2, 4-ジメチルフェニル) - 1, 3, 5-トリアジンの如きトリアジン誘導体、2-(2'-キサンテンカルボキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-o-ニトロベンジロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-キサンテンカルボキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-o-ニトロベンジロキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0067】酸化防止剤としては、例えば、4, 4'-メチレンビス (2, 6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-t-トリス (3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1, 1, 3-t-トリス (2-メチル-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブロバン、2, 2'-エチリデンビス-(4, 6,-ジ-t-ブチルフェノール)、トリエチレングリコールビス-3-(t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート、3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸オクタデシル、2, 2'-メチレンビス-(4-エチル-6-t-ブチルフェノール、ベンタエリスリチル-テトラキス-(3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート)、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリル酸-t-ブチル、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) メタン、N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナムアミド)、1, 6-ヘキサンジオールビス-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2'-チオジエチルビス-(3-(3', 5'-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート)、4, 4'-チオビス (3-メチル-6-t-ブチルフェノール) の如きヒンダードフェノール系化合物；ビス (1, 2, 2, 6, 6-ベンタメチル-4-ビペリジル) セバケート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) セバケート、1-[2-(3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ) エチル]-4-(3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジ

10

20

30

40

50

16

ン、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 3, 8-トリアザスピン [4, 5] ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジンの如きヒンダードアミン系化合物；ジラウリルジチオプロピオネート、ベンタエリスリトール-テトラキス-(3-ラウリルチオプロピオネート) の如き有機硫黄系化合物；3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルリン酸ジエチルエステル、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルリン酸ジオクタデシルエステルの如きリン酸エステル類等が挙げられる。

【0068】シリコン系添加剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状ジメチルポリシロキサン、メチルハイドロゲンポリシロキサン、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン共重合体、ポリエステル変性ジメチルポリシロキサン共重合体、フッ素変性ジメチルポリシロキサン共重合体、アミノ変性ジメチルポリシロキサン共重合体など如きアルキル基やフェニル基を有するポリオルガノシロキサン類が挙げられる。

【0069】上記した如き種々の添加剤の使用量としては、その効果を十分發揮し、また紫外線硬化を阻害しない範囲であることから、該注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物100重量部に対し、それぞれ0.01~5重量部の範囲であることが好ましい。

【0070】本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、フィルム状、シート状、板状の透明基材上の樹脂硬化物からなる成形樹脂層を設けた構造の各種物品に適した材料である。なかでも、光学部物品、レンズ等の透明性を必要とする物品の製造に用いる場合には、厚み $200 \pm 25 \mu\text{m}$ の硬化物において400~900 nmの波長領域の光線透過率が80%以上、好ましくは85%以上となるように各樹脂組成物成分を組み合わせて用いることが好ましい。

【0071】これらの物品は、例えば、本発明の注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、必要とされる微細形状を有する母型上に塗布し、その層の上に支持体となる透明基板を接着させ、次いで透明基材面から活性エネルギー線を照射して該樹脂組成物を硬化させた後、該母型から剥離することにより製造される。

【0072】これに用いることができるフィルム状、シート状、板状の透明基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル樹脂、トリアセチルセルロース、ポリカーボネート樹脂、メチルメタクリレート共重合物などのアクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂等が挙げられる。また、プラスチック基材ではないが、ガラス基材などの無機基材も同様に用いることが可能で

ある。

【0073】

【実施例】次に、実施例、比較例により、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、元より、これらに限定されるべきものではない。尚、例中の部及び%は、特に記載のない限り、すべて重量基準である。

【0074】(実施例1～7及び比較例1～3)第1表に示す配合により、注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を調整した。

【0075】(硬化フィルムの作成)得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、クロムメッキした金属板と透明表面未処理PETフィルムとの間に入れた後に厚さを調整し、超高压水銀灯により800mJ/cm²の紫外線を透明基材側から照射して硬化させた後、金属板及び透明基材から活性エネルギー線硬化樹脂層を剥離し、表面が平滑な厚さが200±25μmである硬化樹脂フィルム(F)を作製した。

【0076】得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、幅12.0μm、高さ100μmの山形繰り返し形状を有するクロムメッキした金属母型と透明基材としての透明易接着処理PETフィルムとの間に入れ、超高压水銀灯により800mJ/cm²の紫外線を透明基材側から照射して硬化させた。紫外線硬化後、透明易接着処理PETフィルムを活性エネルギー線硬化樹脂層と共に金属母型から剥離し、必要とする形状を転写したPETフィルム形状付き硬化物(L)を作製した。

【0077】得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、クロムメッキした金属板とアクリル樹脂板との間に入れた後に厚さを調整し、超高压水銀灯により800mJ/cm²の紫外線を透明基材側から照射して硬化させ、透明基材を活性エネルギー線硬化樹脂層と共に金属板から剥離し、透明基材に厚さ200±25μmの表面が平滑な硬化樹脂層を有するアクリル樹脂板平滑硬化物(S)を作製した。

【0078】(評価方法)これらの活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及び硬化物を用いて、下記の測定・試験方法に従って評価を行った。なお、実施例2の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物については、50°Cに加温した状態で粘度を低下させ、各試験用サンプルを作成した。評価結果を第1表および第2表(1)、第2表(2)に示す。なお、第1図として実施例1で得られた動的粘弹性測定結果を示す。また、第2図として比較例1で得られた動的粘弹性測定結果を示す。これらは、全ての実施例及び比較例における測定結果の一例として示したものである。

【0079】(1)粘度測定: 第1表に示す配合により調整された樹脂組成物のE型回転粘度計、25°Cでの粘度測定(mPa·s)を行った。

【0080】(2)屈折率: 液状サンプルと硬化サンプルを測定した。液状サンプルは、Abbe屈折計のブリ

ズムに直接塗布し、25°Cにて測定を行った。また硬化サンプルは、硬化樹脂フィルム(F)を試料とした。試料をブリズムに密着させる中間液として、1-ブロモナフタレンを用い、Abbe屈折計にて、試料温度25°Cにて測定した。

【0081】(3)動的粘弹性測定: 歪み制御方式による固体粘弹性測定装置RSA-2(レオメトリックス社製)を用い、硬化樹脂フィルム(F)を試料として、大きさ6×35mm、周波数1Hz、負荷歪み0.05%、昇温速度3°C/分、測定温度-50°Cから150°Cでの条件で測定したデータの内、-30°Cから120°Cまでの温度範囲で得られたデータから、[T(max)]、[Tan δ(max)]、[ΔT(0.1)]及び[E'(Tmax+40°C)]を求めた。

【0082】(4)透明性: 硬化樹脂フィルム(F)を用い、400～900nmの波長領域の光透過率を測定し、全領域で85%以上の透過率を示すものを○とし、透過率がそれ以下のものを×とした。

【0083】(5)密着性: アクリル樹脂板平滑硬化物(S)を用い、この透明基材と硬化樹脂層との密着性をJIS K 5400に準拠して測定した。95/100以上の升目が残存する時を○、60/100以上の升目が残存する時を△とし、それ以下の時を×とした。

【0084】(6)外観判定: PETフィルム形状付き硬化物(L)作成後の外観を目視にて判定した。判定基準は、均一な表面形状が得られたものを○、一部に割れや、形状の抜け落ちが見られたものを△、全面に割れや、形状の抜け落ちがみられたものを×とした。

【0085】(7)形状保持力: 平滑な金属板の上に、PETフィルム形状付き硬化物(L)の5cm×5cmに切り出した試験片を硬化樹脂層が上側になるようにして水平に置き、その上から底辺が平坦な重り(重量150g)を乗せ、温度25°C及び40°Cで60分間、均等に荷重を加えた。続いて荷重をとり除き、PETフィルム形状付き硬化物(L)の変形痕の有無について、目視により判定した。形状保持力の判定基準は、シートに変形痕の痕跡が確認されないものを○、シートに変形痕が確認できるものを×とした。

【0086】(8)耐欠け・割れ性: PETフィルム形状付き硬化物(L)に、カッターナイフを用いて、山形形状と交差する方向に切り込みを入れた際に、硬化樹脂層に欠けや割れが無い場合を○、欠けや割れが生じた場合を×とした。

【0087】(9)耐光性: アクリル樹脂板平滑硬化物(S)を用い、紫外線フェードメーター(ブラックバニル温度63°C)にて、硬化樹脂層側へ200時間照射した。次いで、日本電色製色差計(ZE2000)を用いて、照射前後における黄変度(ΔYI)をXYZ値より計算し、その差を示す数値が5未満の場合を○、10未満の場合を○、10以上の場合を×とした。

[0088]

* * [表1]

第1表	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
(a) a・1	41	50	30	40	40	45	20	48
a・2	—	—	20	—	—	5	35	—
(b) b・1	32	—	10	30	25	—	9	15
b・2	—	—	—	—	5	—	—	10
b・3	—	30	15	—	—	—	17	—
b・4	—	—	—	—	—	25	—	—
(c) c・1	27	—	—	—	—	—	—	—
c・2	—	20	15	20	20	25	19	27
c・3	—	—	10	—	—	—	—	—
c・4	—	—	—	10	—	—	—	—
c・5	—	—	—	—	10	—	—	—
紫外線吸収剤	—	0.1	—	—	—	—	—	—
光開始剤	3	3	3	3	3	3	3	3
粘度	7200	23200	7800	3800	3500	7800	7000	9200
液屈折率	1.532	1.534	1.519	1.529	1.520	1.535	1.529	1.537

[0089] <第1表の脚注>

(a-1) ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量640g/eq)とアクリル酸を反応させたエポキシアクリレート

(a-2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量190g/eq)とアクリル酸を反応させたエポキシアクリレート

(b-1) トリプロピレングリコールジアクリレート
(b-2) ポリプロピレングリコール(分子量約400)ジアクリレート

(b-3) トリメチロールプロパンにプロピレンオキサイドが約3モル付加反応した多価アルコールのトリアクリレート

(b-4) ポリエチレングリコール(分子量約200)ジアクリレート

(c-1) エチレンオキサイドが約1モル付加反応したバラクミルフェノールのアクリレート

(c-2) フェノキシエチルアクリレート

(c-3) ベンジルメタクリレート

(c-4) 2, 4, 6-トリプロモフェノキシエチルアクリレート

30 (c-5) 2, 3-カーボネートプロビルメタクリレート(グリシジルシクロカーボネートメタクリレート)

(紫外線吸収剤) 2-[4-{(2-ヒドロキシ-3-デシルオキシプロビル)オキシ}-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン

(光開始剤) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

【表2】

第2表(1)	実施例					
	1	2	3	4	5	6
硬化物屈折率	1.553	1.555	1.530	1.550	1.541	1.558
動的粘弾性						
T(max)	56	60	63	51	54	50
Tan δ(max)	1.10	0.92	0.90	1.12	1.12	1.16
ΔT(0.1)	39	44	41	43	41	38
E'(Tmax+40°C)	1.2E7	1.4E7	1.7E7	1.4E7	1.1E7	1.2E7
透明性	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	△
外観	○	○	○	○	○	○
形状保持力(25°C)	○	○	○	○	○	○
形状保持力(40°C)	○	○	○	○	○	○
耐欠け・割れ性	○	○	○	○	○	○
耐光性	○	◎	○	○	○	○

【0090】

【表3】

第2表(2)	比較例	
	1	2
硬化物屈折率	1.552	1.554
動的粘弾性		
T(max)	70	46
Tan δ(max)	0.63	1.03
ΔT(0.1)	48	46
E'(Tmax+40°C)	3.6E7	6.5E6
透明性	○	○
密着性	○	○
外観	△	○
形状保持力(25°C)	○	○
形状保持力(40°C)	○	×
耐欠け・割れ性	×	○
耐光性	○	○

20 【0091】

【発明の効果】本発明は、透明プラスチック基材に対する密着性及び透明性に優れ、透明基板上に形成された成形樹脂層が幅広い温度域で優れた形状保持力を示し、外力による形状の欠けや割れを生じにくく、また必要とされるその他の要求特性に対して問題がない、優れた注型重合用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供できる。

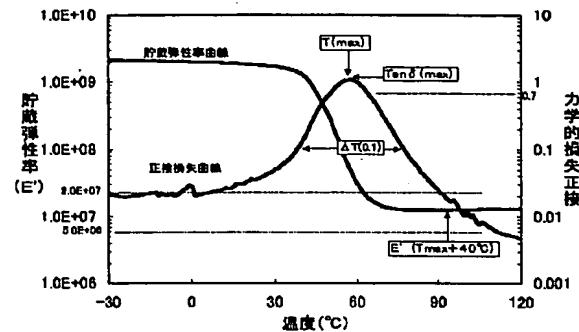
【0092】

【図面の簡単な説明】

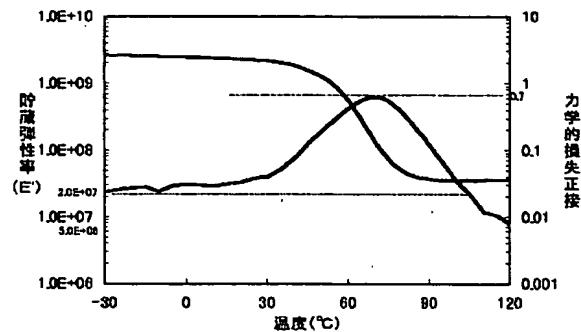
30 【図1】動的粘弾性測定結果を示す模式図である。縦軸は貯蔵弾性率(E')および力学的損失正接、横軸は温度(°C)を表す。(実施例1の樹脂組成物を用いて測定した結果である。)

【図2】動的粘弾性測定結果を示す模式図である。縦軸は貯蔵弾性率(E')および力学的損失正接、横軸は温度(°C)を表す。(比較例1の樹脂組成物を用いて測定した結果である。)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 廣田 安信
千葉県佐倉市大崎台1-27-1
(72)発明者 船津 雅信
千葉県市原市能満1863-10
(72)発明者 石川 英宣
千葉県市原市若宮6-5-4

Fターム(参考) 4J011 GA05 GB07 GB08
4J027 AC03 AC04 AC06 AE02 AE06
BA07 BA08 BA13 BA15 BA16
BA19 BA20 BA21 BA23 BA26
BA28 CA02 CA03 CA06 CA08
CA10 CB10 CC04 CC05 CC06
CC08 CD01 CD04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.